

EFEITO DO EXTRATOR, CONCENTRAÇÃO E TEMPO DE CONTACTO NA SOLUBILIZAÇÃO DO «VERDETE FORTE» DE CEDRO DO ABAETÉ, MINAS GERAIS ^{1/}

Alfredo Joaquim Castells ^{2/}
Antonio Carlos Ribeiro ^{2/}
Liovando Marciano da Costa ^{2/}

1. INTRODUÇÃO

A partir de 1967, o Departamento Nacional de Produção Mineral iniciou a prospecção dos depósitos de rochas fosfatadas do município de Abaeté, Minas Gerais. Essa área é constituída por rochas da Série Bambuí. As camadas basais são constituídas por calcário cinza-escuro, que passa, gradativamente, a siltito, também cinza. Sobre esse siltito, que, geralmente, está decomposto, estão os xistos ardosianos verdes (verdete), em cuja base encontram-se os maiores afloramentos de rochas fosfatadas. Cobrindo o verdete, nos pontos mais altos, são encontradas camadas de arenito cretáceo das formações Capacete e Areado (3).

O verdete é uma rocha de granulação fina, cuja tonalidade varia conforme o teor de umidade e teores de ilita e glauconita. Ocorrem, também, em pequenas quantidades, montmorilonita e nontronita. Há, na região, duas fáceis distintas de verdete: uma argilosa e outra micácea. A argilosa está associada com as rochas fosfatadas. O verdete de Abaeté tem concentrações de até 9% de K₂O, e na superfície esse teor é mais baixo (em torno de 4% de K₂O) (3). Segundo SUSZCZYNSKY (8), o verdete de Abaeté é um siltito esverdeado glauconítico, com até 8% de K₂O e determinado percentual de P₂O₅ disseminado na matriz detritica da rocha.

Atualmente, o material já decomposto, e não a rocha inalterada, é moído e aplicado no solo como fertilizante. Segundo sua influência sobre o cultivo, é classificado como «verdete forte» ou «verdete fraco» (*). Seu aproveitamento tem grande importância, pois contribui para a diminuição do custo de extração da rocha fosfatada, uma vez que sua espessura, em alguns pontos, chega a 30 metros (3).

No Brasil, o consumo de adubos potássicos depende, em sua quase totalidade,

^{1/} Recebido para publicação em 21-9-1982.

^{2/} Departamento de Solos da U.F.V. 36570 Viçosa, MG.

(*) Informação obtida na mineração do verdete, em Cedro do Abaeté, MG.

das importações (2). Isso justifica a idéia de usar o verdete como fonte não só de P, mas também de K na fertilização do solo.

O objetivo deste trabalho foi estudar a solubilidade do verdete em diferentes condições de extração.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de verdete usada neste estudo, proveniente de Cedro do Abaeté (MG), com a classificação de «verdete forte», já moída, foi pulverizada num morteiro e passada em peneira de 60 malhas por polegada. Nessas condições, sua análise química revelou os teores totais de 12,75% de P_2O_5 e 2,41% de K_2O .

Foram colocadas frações de 1 grama em erlenmeyers de 125 ml, às quais se adicionou ácido clorídrico ou ácido cítrico, nas concentrações de zero, 10^{-2} e 10^{-1} N. Seguiu-se a agitação em agitador horizontal e o repouso, à temperatura ambiente, durante 0,25, 1, 7 e 14 dias. Depois do primeiro dia, para os dois últimos tempos, foi feita agitação manual, diariamente, durante alguns segundos.

Nos tempos estabelecidos, a suspensão foi centrifugada e logo filtrada, determinando-se P, Ca e K no filtrado. O fósforo foi determinado pelo método do azul de molibdênio (1), o cálcio por espectrofotometria de absorção atômica e o potássio por espectrofotometria de chama. A partir das extrações, tudo foi feito em três repetições.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da Concentração do Extrator

A solubilização do verdete, medida pelas concentrações de P, Ca e K nos extratos, aumentou significativamente com a concentração dos extratores, em todos os tempos de extração (Quadros 1, 2 e 3). Entretanto, verificou-se uma redução percentualmente menor na capacidade extratora do ácido cítrico, relacionada com a diminuição na concentração do extrator. Isso se explica pela variação da concentração hidrogeniônica conforme a concentração do ácido. Quando a concentração do ácido diminui dez vezes, a concentração hidrogeniônica diminui aproximadamente 10 vezes no caso do HCl (ácido forte) e aproximadamente 3 vezes no caso do ácido cítrico (ácido médio).

3.2. Efeito do Ácido

Independentemente do tempo, para a mesma concentração, o ácido clorídrico solubilizou mais os elementos analisados, P, Ca e K, que o ácido cítrico (Quadros 1, 2 e 3). Isso indica, sobretudo para o P (Quadro 1), que o efeito da acidez é mais importante que o efeito complexante do citrato sobre a solubilização do verdete, evidenciando que os fosfatos presentes são predominantemente de cálcio, e não de ferro ou alumínio. A semelhança no padrão de variação dos dados obtidos para fósforo e cálcio (Quadros 1 e 2) confirma a associação química desses dois elementos no verdete.

3.3. Efeito do Tempo

Os testes de significância relativos ao efeito do tempo de contacto do material com os extratores não foram incluídos na apresentação dos resultados (Quadros 1, 2 e 3), uma vez que as diferenças, quando ocorreram, foram marcantes.

Para o ácido cítrico, só houve diferença, conforme tempo, para o fósforo, na concentração de 10^{-1} N, dos dois primeiros para os dois últimos tempos (Quadro 1). Isso indica que até os sete dias de contacto do material com o extrator o equilí-

QUADRO 1 - Fósforo do verde te solubilizado pelos ácidos clorídrico e cítrico, em diferentes concentrações e tempos de contacto. Média de três repetições*

Concen- tração (N)	Tempo (dias)			% P ₂ O ₅	
	0,25	1	7		
Ácido clorídrico	Ácido cítrico	Ácido clorídrico	Ácido cítrico	Ácido clorídrico	Ácido cítrico
0	0,02Aa	0,02Aa	0,02Aa	0,02Aa	0,02Aa
10 ⁻²	1,00Ba	0,50Bb	1,01Ba	0,49Bb	1,02Ba
10 ⁻¹	8,79Ca	1,72Cb	0,23Ca	1,88Cb	9,40Ca

* As médias seguidas da mesma letra maiúscula nas colunas e minúscula nas linhas, dentro de cada tempo, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 2 - Cálculo do verdeté solubilizado pelos ácidos clorídrico e cítrico, em diferentes concentrações e tempos de contacto. Média de três repetições*

Concen- tração (N)	Tempo (dias)					
	0,25			1		
	Ácido clorídrico	Ácido cítrico	Ácido clorídrico cítrico	Ácido cítrico	Ácido clorídrico	Ácido cítrico
0	0,00Aa	0,00Aa	0,00Aa	0,00Aa	0,02Ab	0,01Aa
10^{-2}	1,40Ba	0,70Bb	1,26Ba	0,57Bb	1,16Ba	0,23Bb
10^{-1}	10,97Ca	2,27Cb	11,28Ca	2,57Cb	11,43Ca	2,63Cb
					% CaO	

* As médias seguidas da mesma letra maiúscula nas colunas e minúscula nas linhas, dentro de cada tempo, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 1º de probabilidade.

QUADRO 3 - Potássio do verdete solubilizado pelos ácidos clorídrico e cítrico, em diferentes concentrações e tempos de contacto. Média de três repetições*

Concen- tração (N)	Tempo (dias)			ppm K ₂ O
	0,25	1	7	
Ácido clorídrico	Ácido cítrico	Ácido clorídrico	Ácido cítrico	Ácido clorídrico
Ácido cítrico	Ácido clorídrico	Ácido cítrico	Ácido cítrico	Ácido cítrico
0 ^{1/}	-	-	-	-
10 ⁻²	207Aa	185Ab	209Aa	185Aa
10 ⁻¹	285Ba	221Ab	323Ba	237Bb
				531Ba
				281Bb
				891Ba
				216Aa
				205Aa
				295Bb

* As médias seguidas da mesma letra maiúscula nas colunas e minúscula nas linhas, dentro de cada tempo, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 1% de probabilidade.

1/Não determinado.

brio ainda não estava estabelecido. Possivelmente, a explicação é que a acidez real do ácido cítrico, calculada com base nas suas constantes de dissociação (9), na concentração de 10^{-1} N, é 20 vezes menor que a do HCl, aproximadamente. Os valores calculados de pH foram de 2,29 e 1,00, respectivamente.

Com o ácido clorídrico, só houve diferença de solubilização conforme o tempo de contacto, na concentração de 10^{-1} N, para o potássio (Quadro 3), o que indica que a liberação desse elemento é um processo lento, em razão de sua possível participação na estrutura de minerais dioctaedrais, como glauconita e ilita, que retêm esse elemento mais fortemente (4). A liberação do potássio estrutural poderia dar-se gradativamente, por troca com H^+ , pelo mecanismo semelhante ao proposto para a albita por Frederickson, citado por LOUGHNAN (5). Segundo esse autor, a substituição iônica do K^+ por H^+ provoca a expansão do cristal e o incremento da atividade química, o que acelera a destruição do cristal. SHAINBERG (7), trabalhando com montmorilonita sódica, também observou a dissolução de cristais, explicada pela substituição de seus cátions por H^+ . Essa mesma substituição pode ter ocorrido em componentes do verdete, resultando na liberação do potássio. Pode-se também admitir que o potássio liberado inicialmente corresponda às partículas de menor tamanho, ao passo que as de maior tamanho tendem a ter uma taxa de liberação menor, como verificaram MORTLAND e LAWTON (6), num trabalho com biotita.

De modo geral, o ácido clorídrico foi mais eficiente que o ácido cítrico na solubilização de P, Ca e K do verdete estudado, em razão de a acidez do primeiro ter sido mais importante que o poder complexante do anion do segundo, para esse processo. Entretanto, mesmo com maior tempo de contacto e na maior concentração o HCl não solubilizou mais que 73% do P total e 3,7% do K total do verdete. Os baixos valores de potássio solubilizado indicam que esse elemento faz parte do verdete como constituinte de minerais muito resistentes ao intemperismo. Por outro lado, o fósforo e o cálcio encontram-se em formas mais solúveis nesse material, o que possibilita seu uso como fertilizante fosfatado.

4. RESUMO

Fósforo, cálcio e potássio do verdete, rocha fosfatada de Cedro do Abaeté, Minas Gerais, foram extraídos com ácido clorídrico ou ácido cítrico, nas concentrações de zero, 10^{-2} N e 10^{-1} N, com tempos de contacto de 0,25, 1, 7 e 14 dias. A solubilização cresceu com o aumento da concentração do extrator. A quantidade extraída pelo ácido clorídrico foi sempre maior que a correspondente ao ácido cítrico. Não houve variações de quantidades extraídas, conforme o tempo, para nenhum elemento, na concentração de 10^{-2} N. A 10^{-1} N, as quantidades extraídas com o ácido cítrico aumentaram significativamente, ao passo que com o ácido clorídrico somente o potássio foi mais solubilizado com maior tempo de contacto. Conclui-se que o potássio faz parte da estrutura cristalina de minerais mais resistentes e que os fosfatos presentes no material estudado são predominantemente de cálcio.

5. SUMMARY

A rock phosphate from Cedro do Abaeté, Minas Gerais, Brazil, was analyzed for phosphorus, calcium and potassium extracted by hydrochloric acid or citric acid at concentrations of zero, 10^{-2} N and 10^{-1} N, and with 0.25, 1,7 and 14 days of material-solution contact. The solubilization increased with the acid concentration. Hydrochloric acid always extracted P, Ca and K more than did the citric acid. There were no variations among the contact times at 10^{-2} N

concentration. On the other hand, at 10^{-1} N concentration, the citric acid increased solubilization with the contact time, whereas the hydrochloric acid gave this increase only for potassium.

It was concluded that potassium occurs in a resistent matrix while phosphorus is present predominantly as calcium phosphate.

6. LITERATURA CITADA

1. BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. *Rev. Ceres*, 21(113):73-85. 1974.
2. BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Anuário Mineral Brasileiro 1980*. Brasília, MME-DNPM, ano 9, 1980. 388 p.
3. BRASIL. Ministério das Minas e Energia. 3.º Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral. *Projeto Fosfato de Cedro do Abaeté*. Relatório n.º 1948. Belo Horizonte, DNPM (s.d., s.n.p.).
4. DIXON, J.B. & WEED, S.B. (ed.). *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science Society of America, 1977. 948 p.
5. LOUGHNAN, F.C. *Chemical weathering of the silicate minerals*. New York, American Elsevier Publ. Co., 1969. 154 p.
6. MORTLAND, M.M. & LAWTON, K. Relationships between particle size and potassium release from biotite and its analogues. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 25(6):473-476. 1961.
7. SHAINBERG, I. Rate and mechanism of Na-montmorillonite hydrolysis in suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37(5):689-691. 1973.
8. SUSZCZNSKY, E.F. *Os recursos minerais reais e potenciais do Brasil e sua metalogenia*. Rio de Janeiro, Livraria Interciência Ltda. 1975. 533 p.
9. WEAST, R.C. (ed.). *Handbook of chemistry and physics*. 51st ed. Cleveland, The Chemical Rubber Co. 1970. p. D-120.